

АНОМАЛИЯ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕРБИЯ

© *Х.Я.Мулюков**, *И.З.Шарипов**, *Г.Ф.Корзникова**, *С.А.Никитин*

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,
450001 Уфа, Россия

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 29 апреля 1996 г.)

Изучены аномалии теплового расширения Tb в различных структурных состояниях. Показана высокая чувствительность этой аномалии к состоянию структуры образца. Если в крупнозернистом состоянии структуры на кривой температурной зависимости теплового расширения около температуры магнитного превращения образуется глубокий минимум, то в субмикроструктурном — он отсутствует. Показано также, что в субмикроструктурном состоянии температура магнитного превращения снижается на 40 К.

Магнитные свойства чистых редкоземельных (РЗ) ферромагнетиков с субмикроструктурной (СМК) структурой значительно отличаются от соответствующих свойств их крупнокристаллических аналогов [1,2]. Так, например, намагниченность СМК Ду в поле с $H = 1000 \text{ kA/m}$ в 9 раз меньше, чем в крупнокристаллическом состоянии [1]. В этой же работе показано, что в Ду с СМК-структурой геликоидальный антиферромагнитный (ГАФМ) порядок не образуется, а в промежуточных структурах обнаружено сосуществование ферромагнитного (ФМ) и ГАФМ-порядков одновременно. К такому же выводу приводят результаты исследования гистерезиса гигантской магнитострикции Ду в различных структурных состояниях [3]. Однако эти сведения недостаточны для более полного понимания физической природы причин, приводящих к изменениям магнитных свойств РЗ-ферромагнетиков.

Исследования аномалий теплового расширения магнитоупорядоченных веществ в области температуры магнитного фазового превращения должны дать много полезных данных для объяснения магнитных свойств этих веществ с СМК-структурой. О высокой чувствительности аномалий теплового расширения ферромагнетиков к структуре было сообщено в [4].

В целях получения дополнительных данных о влиянии структуры на магнитные свойства ферромагнетиков нами проводились исследования аномалий теплового расширения Tb в различных структурных состояниях, результаты которых приводятся в настоящей статье.

Образцы для исследования были приготовлены из Тб чистотой 99.7%. Выбор материала обусловлен тем, что его температура магнитного превращения достаточно низка и при таких температурах в образце структурных превращений не происходит.

СМК-структура была получена методом кручения пластин исследуемого материала на наковальнях Бриджмена под давлением 0.5 ГПа при комнатной температуре. Изменение структурного состояния производилось отжигом при соответствующих температурах в течение 30 min в вакууме.

Измерение удлинения образца производилось на dilatометре, принцип действия которого аналогичен описанному в [5]. В отличие от описанного в нашем случае измерительная ячейка собрана на фотодиодах по мостовой схеме. Преимуществом этой ячейки является линейная связь между изменением длины образца и выходным сигналом, позволяющая подавать выходной сигнал непосредственно на вход двухкоординатного графопостроителя. Измерения проводились при температурах от 78 до 280 К на одном и том же образце после соответствующей обработки. Длина образца составляла 7.7 mm. Температура измерялась медным термометром сопротивления, намотанным на измеряемый образец.

Фазовый состав образца проверялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, а его микроструктура — на электронном микроскопе JEM-2000EX.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены результаты исследования температурной зависимости теплового расширения $\Delta l/l = f(T)$ Тб в различных структурных состояниях. В случае СМК структуры (кривая 1) длина образца до 130 К практически линейно увеличивается с температурой, далее кривая $\Delta l/l(T)$ выходит на насыщение, т.е. до 210 К длина образца не изменяется и только при более высоких температурах начинается быстрый ее рост.

Отжиг образца при 373 К не вносит заметных изменений в ход зависимости $\Delta l/l(T)$ (кривая 2). Вся разница между кривыми 1 и 2 заключается в том, что вторая идет несколько выше, чем первая.

После отжига образца при 573 К зависимость $\Delta l/l(T)$ приобретает несколько другой вид (кривая 3). Тем не менее и здесь до 170 К наблюдается линейный участок, затем удлинение начинает отклоняться от линейной зависимости вниз и при 220 К оно прекращается. Далее начинается заметное сокращение длины образца. При 234 К образуется минимум.

После высокотемпературного отжига (873 К) (кривая 4) характер зависимости $\Delta l/l(T)$ остается в целом аналогичным полученному в предыдущем состоянии образца. Однако в последнем случае в области 234 К образуется более глубокий минимум.

Таким образом, на одном и том же образце в зависимости от структурного состояния получают различного вида кривые $\Delta l/l(T)$.

Дифференцирование кривой зависимости $\Delta l/l(T)$ дает температурную зависимость коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$. Ценность

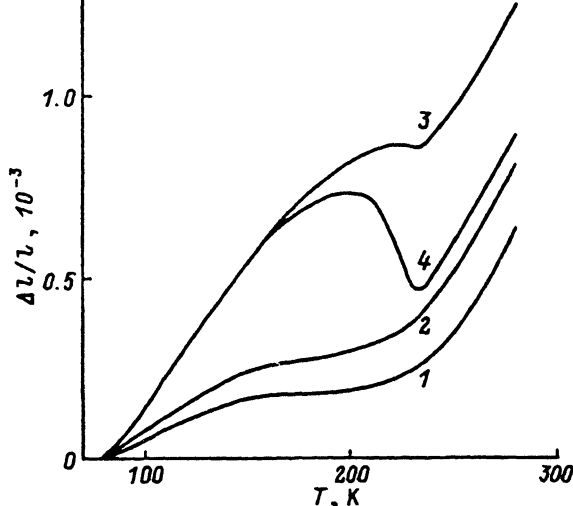


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения. 1 — SMK-состояние, 2-4 — после отжига при различных температурах T (К). 2 — 373, 3 — 573, 4 — 873.

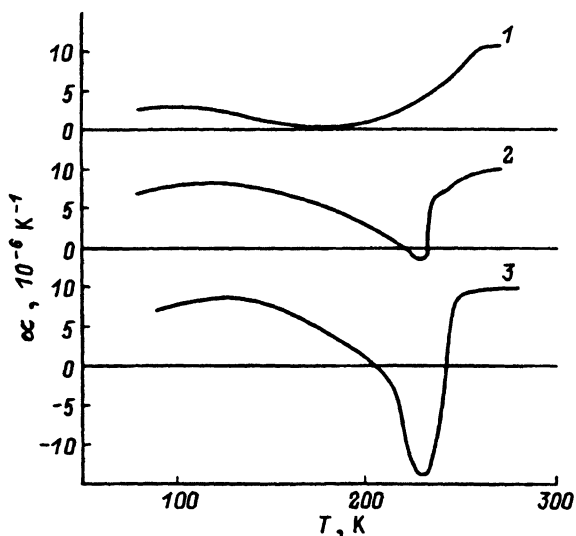


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения. 1 — SMK-состояние, 2 и 3 — после отжига при 573 и 873 К соответственно.

зависимости $\alpha(T)$ ферромагнетиков заключается в том, что по расположению ее минимума (максимума) можно достаточно точно определить температуру магнитного фазового превращения в данном материале [6].

На рис. 2 представлены кривые зависимости $\alpha(T)$ Гб в различных структурных состояниях. Как видно, зависимость $\alpha(T)$, соответствующая SMK-состоянию (кривая 1), имеет очень широкую вогнутость, минимум которой приходится на 190 К. Заметные изменения характере

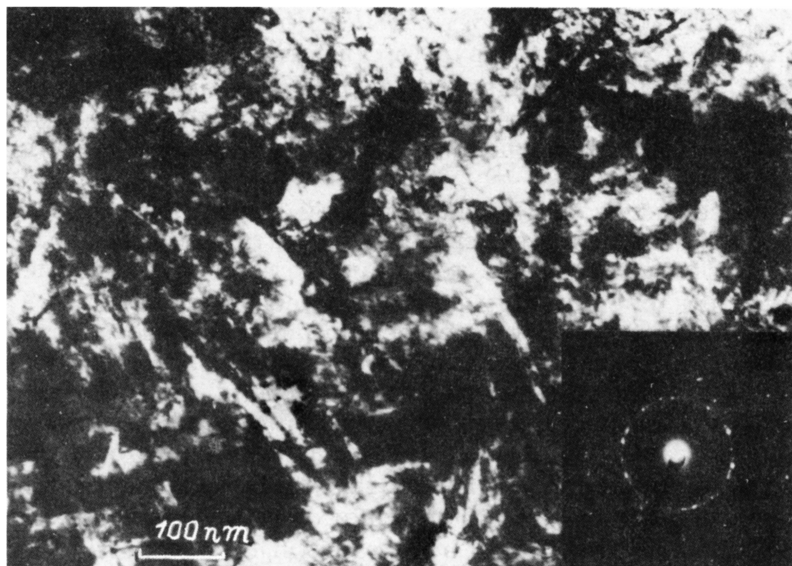


Рис. 3. Микроструктура и электронограмма образца в SMK-состоянии.

зависимости $\alpha(T)$ начинаются только после отжига образца при 573 К (кривая 2), и поэтому подобные кривые, полученные после отжига при меньших температурах, здесь не приводятся. Главное в этих изменениях сводится к тому, что вогнутость сужается, минимум становится острее и приходится на 230 К.

После отжига образца при 873 К происходит дальнейшее углубление минимума без изменения его положения.

Рентгеноструктурный анализ образцов в SMK- и крупнозернистом состояниях показал одинаковый фазовый состав. Значительное уширение пиков образца с SMK-структурой связано как с малым размером кристаллитов, так и с высокой степенью дефектности структуры. Изменение соотношения интенсивностей основных пиков по сравнению с изотропным состоянием связано с образованием текстуры при деформации.

Электронно-микроскопическое изображение образца с SMK-структурой приведено на рис. 3, из которого видно, что в результате деформации произошло значительное измельчение структуры и насыщение ее дефектами. Границы кристаллитов широкие и размытые. Средний размер равноосных кристаллитов составляет 50 нм. Наряду с равноосными наблюдаются и удлиненные кристаллиты шириной 10 нм и длиной 100 нм. Кольцевой характер электронограммы, снятой с участка размером $0.5 \mu\text{m}^2$, указывает на большеугловые разориентировки между кристаллами.

3. Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты показывают высокую чувствительность аномалий теплового расширения T_b к структуре. Исходя из существующих представлений, попытаемся выяснить механизм влияния структуры образца на данное свойство материала.

Аномальный ход зависимости $\Delta l/l(T)$ ферромагнетиков в области точки Кюри (T_c) свидетельствует о существовании спонтанной магнитострикции [7]. Следовательно, при переходе температуры через T_c обменное взаимодействие приводит не только к упорядочению магнитных моментов атомов ферромагнетика, но и оказывает заметное влияние на расстояние между ними.

В процессе интенсивной пластической деформации просходит измельчение кристаллитов и насыщение структуры различного рода дефектами. Дефекты, очевидно, представляют собой локальные нарушения в строгой периодичности кристаллической структуры. Такие нарушения должны привести к изменению равновесного расстояния между атомами около дефектов, что в свою очередь должно отражаться в величине энергии обменного взаимодействия, поскольку последнее является функцией расстояния между взаимодействующими атомами. Надо полагать, что расстояние между атомами около дефектов увеличивается. Так, например, в работах [8,9] показано, что в процессе интенсивной пластической деформации объем металлов заметно увеличивается. Если это так, то в местах с высокой плотностью дефектов (например, области между кристаллитами) изменения межатомных расстояний должны быть еще значительнее. В таких местах обменное взаимодействие должно ослабляться еще больше. А это в свою очередь должно привести к уменьшению величины спонтанной магнитострикции.

Как видно из хода кривой 4 (рис. 1), при приближении к T_c рост длины образца замедляется, а затем переходит к сокращению, причем этот процесс происходит не скачком, а в некотором интервале температур. Это указывает на то, что даже в крупнозернистом состоянии структура неоднородна и в первую очередь магнитный порядок разрушается в тех местах, где слабее обменное взаимодействие, и в последнюю очередь — там, где оно имеет максимальное значение. Из электронно-микроскопического изображения видно, что структура в СМК-состоянии чрезвычайно неоднородна. Очевидно, такая структура обладает широким спектром плотности дефектов, т.е. имеются области с очень высокой плотностью дефектов, где магнитный порядок отсутствует уже при 80 К (кривая 1 идет гораздо ниже кривой 3) и участки с более совершенными кристаллитами, где разрушение магнитного порядка начинается при более высокой температуре. Таким образом, при нагревании образца разрушение магнитного порядка начинается в местах с большей плотностью дефектов и заканчивается в более крупных и совершенных кристаллитах.

Аналогичный ход зависимости $\Delta l/l(T)$ после отжига образца при 373 К свидетельствует о том, что в процессе отжига не произошло существенных изменений как в размерах, так и в совершенстве кристаллитов. В процессе отжига при 573 К, по-видимому, уже начинается рекристаллизация, приводящая как к укрупнению кристаллитов, так и к их очищению от дефектов. Это видно по кривой 3, которая приобрела практически классический вид.

Таким образом, высокая чувствительность зависимости $\Delta l/l(T)$ T_b в области T_c к структурному состоянию образца объясняется сильной зависимостью обменного взаимодействия от дефектов структуры.

Определяя T_c по расположению минимума зависимости $\alpha(T)$, для СМК-состояния (кривая 1 на рис. 2) получаем, что она на 40 К меньше, чем в крупнозернистом состоянии (кривая 3 на рис. 2). Такое сильное снижение T_c в СМК-состоянии свидетельствует, что магнитный порядок, формирующийся в мельчайших кристаллитах, менее устойчив к температуре. Снижение температурной стабильности, очевидно, объясняется ослаблением обменного взаимодействия не только в местах скопления дефектов, но и в объеме самих мельчайших кристаллитов, образованных при пластической деформации. Большая ширина минимума зависимости $\alpha(T)$ также подтверждает изложенное выше предположение о широком спектре плотности дефектов.

Образование четкого минимума при 230 К на кривой $\alpha(T)$ после отжига образца при 573 К объясняется увеличением размеров и совершенствованием структуры кристаллитов.

Следует отметить, что на кривых теплового расширения T_b во всех структурных состояниях не отражается существование ГАФМ порядка.

Список литературы

- [1] Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, S.A. Nikitin. *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 241 (1996).
- [2] Х.Я. Мулюков, Г.Ф. Корзникова, С.А. Никитин. *ФТТ* **37**, 8, 2481 (1995).
- [3] Х.Я. Мулюков, И.З. Шарипов, С.А. Никитин. *ФММ* **37**, 2, 70 (1996).
- [4] Х.Я. Мулюков, Г.Ф. Корзникова. *ФММ* **78**, 1, 35 (1994).
- [5] В.З. Баширов, А.П. Кальянов. *ПТЭ* **2**, 223 (1989).
- [6] К.П. Белов. *Магнитные превращения*. М. (1959). 259 с.
- [7] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. М. (1971). 1032 с.
- [8] Kh.Ya. Mulyukov, S.B. Khaphizov, R.Z. Valiev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **133**, 447 (1992).
- [9] Р.Ш. Мусалимов, Р.З. Валиев. *ФММ* **9**, 95 (1992).